



**Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets**

(1) Veröffentlichungsnummer: 0 373 384
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

③ Anmeldenummer: 89121422-3

(51) Int. Cl. 5: A61K 6/083, C08F 20/28,
C08F 14/18

22 Anmeldetaq: 20.11.89

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.

③ Priorität: 10.12.88 DE 3841617

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.90 Patentblatt, 90/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

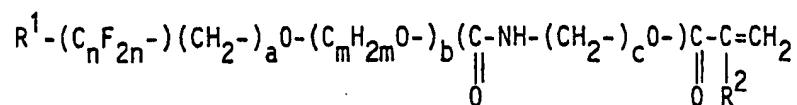
(71) Anmelder: Th. Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100 Postfach 101461
D-4300 Essen 1 (DE)

Anmelder: GDF GESELLSCHAFT FÜR
DENTALE FORSCHUNG UND INNOVATIONEN
GMBH
Dieselstrasse 6
D-6365 Rosbach(DE)

Erfinder: Fock, Jürgen, Dr.
Mörsenbroicher Weg 114
D-4000 Düsseldorf 30(DE)
Erfinder: Hahn, Günter, Dr.
Elgene Scholle 35
D-4330 Mülheim/Ruhr(DE)
Erfinder: Wagenknecht, Günther
Bahnhofstrasse 7a
D-6363 Echzell(DE)

54 Perfluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und Ihre Verwendung in der Dentaltechnik.

(57) Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



EP 0 373 384 A1

wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,
R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,
a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,
c einen Wert von 2, 3 oder 4,
b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,
n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und
m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

EPO Die Verbindungen können im Dentalbereich, vorzugsweise als Unterfütterungsmaterial für Zahnprothesen, verwendet werden. Die Ester weisen reduzierte Löslichkeit und erhöhte mechanische Festigkeit nach Aushärtung auf und haften an bereits ausgehärtetem Polymethylmethacrylat.

Perfluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und Ihre Verwendung in der Dentaltechnik

Die Erfindung betrifft neue Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester, deren Herstellung und Verwendung in der Dentaltechnik. Sie betrifft insbesondere solche Verbindungen, die als härtbare Zahnprothesen geeignet sind.

Polymerisate im Dentalbereich zur Unterfütterung von Zahnteilen geeignet sind.

5 säureester gleichermaßen von der Erfindung erfaßt werden.

Aus der Literatur sind fluorhaltige Monomere und Oligomere für die Herstellung dentaler Prothesen- und Füllungsmaterialien verwendet und verleihen diesen vermindernde Wasseraufnahme und verringerte Löslichkeit.

Beispielsweise ist im J.Dent.Res., 58, 1981 bis 1986, die Verwendung von 1,1,3-Vinylpentyl-methacrylat als polymerisierbarer Bestandteil in Zahnfüllmassen beschrieben. Sodann sind fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate, wie 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-phenyl-2-acryloyloxy-propan aus Org.Coat.Plast.Chem. 42, 204 bis 207, 1980, bekannt.

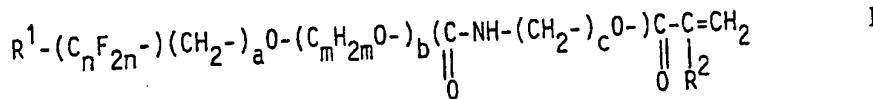
Weiter werden in der US-PS 4 356 296 ähnliche Verbindungen und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet beschrieben. Die US-PS 4 616 072 offenbart Perfluoralkylmonomethacrylate als hydrophobe Copolymerisate für dentale Füllungsmaterialien. Ebenfalls für die restaurative Zahmedizin dienen die in den US-PS 2 201 221 und 2 201 778 offenbarten Monomeren mit substituiertem Bis-phenyltetrafluorethan.

EP-A2-0 201 031 und 0 201 778 offenbarten Monomeren mit substituierten Phenylgruppen weisen den Nachteil auf, daß bei ihrer Aushärtung im wesentlichen nur ein

Diese vorbekannten Monomeren weisen den Nachteil auf, daß bei ihrer Hart-spröde Polymerisate entstehen, was ihre Verwendungsmöglichkeit in der Dentaltechnik stark ein-

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, härtbare Monomere für den Einsatz in der Dentaltechnik zu entwickeln, die eine erhöhte mechanische Festigkeit des

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Art von makromonomeren Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-
bereitzustellen, welche neben einer reduzierten Löslichkeit und einer erhöhten mechanischen Festigkeit des
ausgehärteten Endproduktes insbesondere als Unterfüllungsmaterial für Dentalprothesen mit einer erhöhten
Haftung zu bereits ausgehärtetem Polymethylmethacrylat verwendet werden können.
25 Gegenstand der Erfindung sind zunächst neue makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-
)acrylsäureester der allgemeinen Formel



30

wobei R' gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist, R'' gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

R^2 gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylierungs-

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

35 c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

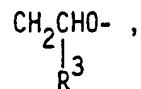
m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

40 Die vorstehende Formel 1 ist als durchschnittliche, allgemeine Formel eines Markenzählungsschemas zu verstehen. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Individuen insbesondere durch die Anzahl ihrer Oxyalkylengruppen, die mit dem durchschnittlichen Wert von b als Maximum einer Schulz-Flory-Verteilung entspricht oder dieser angenähert ist.

45 Die Kettenlänge der Fluoralkylgruppe wird durch den Index n bestimmt. Der natürliche Wert von 4 bis 12. Ist der zugrunde liegende Alkohol $R^1C_nF_{2n}-(CH_2)_nOH$ eine einzelne Verbindung, ist der Wert von n absolut und entspricht einer ganzen Zahl von 4 bis 12. Bevorzugt sind Verbindungen mit einem durchschnittlichen oder absoluten Wert von $n = 6$ bis 10.

Die Hydroxylfunktion des Fluoralkohols kann durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen, ralkylgruppe getrennt sein. Die Anzahl solcher CH_2 -Gruppen ergibt sich aus dem Wert von a. a kann eine ganze Zahl, nämlich 0, 1, 2, 3 oder 4 sein.

Der Index m der Oxyalkylengruppe $C_mH_{2m}O$ - hat einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14. Die Oxyalkylengruppe kann dabei die Struktur



5 , wobei R³ ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, oder CH₂CH₂CH₂CH₂O- haben, wenn für die Herstellung des fluorierten Alkanolpolyethers Tetrahydrofuran verwendet wird.

Beispiele von geeigneten Oxyalkylengruppen sind der Oxypropylen-, Oxybutylen-, Oxyoctylen-, Oxydecylen- und Oxydodecylenrest. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können innerhalb des individuellen Moleküls gleiche oder verschiedene Oxyalkylengruppen aufweisen, so daß der Index m in dem einen Fall als absoluter, in dem anderen Fall als durchschnittlicher Zahlenwert zu verstehen ist. Liegen im gleichen Molekül verschiedene Oxyalkylengruppen nebeneinander - statistisch oder blockweise angeordnet - vor, soll das Molekül frei von Oxyethylengruppen sein. Weist das Molekül nur gleiche Oxyalkylengruppen auf, ist also der Wert m als absolut zu verstehen, folgt aus der Untergrenze von m = 3, daß Oxyethylengruppen ausgeschlossen sind.

10 15 Verbindungen, die Perfluoralkylgruppen enthalten, sind in der Regel in üblichen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich und deshalb schwierig zu handhaben.

Durch die Anwesenheit von Oxyalkylengruppen mit längerkettigen Resten R³ können die Eigenschaften 20 der erfindungsgemäßen Verbindungen, insbesondere nach der Polymerisation, wie Hydrophobie und elastisch/plastisches Verhalten, sowie ihre Löslichkeit beeinflußt und dem Anwendungszweck angepaßt werden.

Die Anzahl der Oxyalkylengruppen ergibt sich aus dem Wert von b und beträgt im Mittel 2 bis 30. Bevorzugt ist ein b-Wert von 5 bis 20.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind solche, bei denen im durchschnittlichen 25 Molekül mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt. Es hat sich gezeigt, daß diese Verbindungen für den vorgesehenen Verwendungszweck besonders geeignet sind.

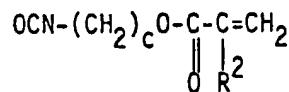
Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen mit dem Kennzeichen, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

30 Verbindungen, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen, verbinden hervorragende Eigenschaften mit niedrigem Kosteneinsatz.

Die Synthese von alkoxylierten Perfluoralkanolen erfolgt zweckmäßig durch kationische Polyaddition unter Verwendung von Lewis-Säuren, wie z.B. Bortrifluorid, Bortrifluorid-Etherat und Zinntrichlorid.

35 Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel

40 R¹-(C_nF_{2n-1})-(CH₂-)_aO-(C_mH_{2m}O-)_bH
mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



45 in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umsetzt.

Die Indices haben die bereits angegebene Bedeutung.

Im allgemeinen läuft die Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen, wie z.B. Raumtemperatur, ab. Mäßiges Erwärmen bis auf etwa 100°C beschleunigt den Ablauf der Reaktion. Auf ein Lösungsmittel kann 55 in den meisten Fällen verzichtet werden. Will man aus verfahrenstechnischen Gründen jedoch nicht auf ein Lösungsmittel verzichten, eignen sich solche Lösungsmittel, die gegenüber Isocyanatgruppen inert sind, wie z.B. Toluol oder Xylol. Empfehlenswert ist die Verwendung eines Katalysators für die Reaktion des Isocyanates mit dem Alkohol. Derartige Katalysatoren sind dem Fachmann geläufig und der Literatur zu

entnehmen. Besonders bevorzugt sind Zinnkatalysatoren, wie Dibutylzinnlaurat und Zinnoctat.

Zur Verminderung einer vorzeitigen Polymerisation ist den Reaktionsansätzen eine hinreichende Menge eines geeigneten Polymerisationsinhibitors zuzusetzen. Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder t-Butylcatechol.

- Die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch einerseits ihren makromolekularen Charakter und andererseits ihre ungesättigte Endgruppe aus, die wiederum zur Polymerisation befähigt ist; in der Fachwelt nennt man deshalb diese Verbindungen auch Makromonomere.

nennt man deshalb diese Verbindungen auch Makromonomere.
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht in der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als härtbare Monomere im Dentalbereich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden hierfür mit in der Dentaltechnik üblichen Zusatzstoffen compoundiert. Solche Zusatzstoffe können Füllmittel, wie - insbesondere hydrophobierte - Glaskeramik, feinteilige Kieselsäure oder Pigmente oder Modifizierungsmittel sein. Die Modifizierungsmittel dienen dazu, bestimmte anwendungstechnisch wichtige Eigenschaften, wie z.B. die Viskoelastizität und die Verträglichkeit zu optimieren.

Weitere geeignete Modifizierungsmittel sind Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und Pentaerythrittetramethacrylat.

15 thacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat und Pentaerythrittetraacrylat.
Den Zubereitungen werden ferner Katalysatoren für die strahlungsinduzierte Polymerisation, wie Benzildimethylketal, 2,3-Bornandion, Dimethylaminobenzolsulfansäure-bis-allylamid, Benzophenon, Diethoxyacetophenon, in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-% zugestzt. Die Härtung der Zubereitung erfolgt mit Hilfe in der Dentaltechnik üblicher Lampen, deren Strahlung eine Wellenlänge von 200 bis 550 nm hat.

- 20 Dentaltechnik üblicher Lampen, durch Strahlung. Die Härtung kann auch mit peroxidischen Katalysatoren oder Initiatoren bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Hierzu werden Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, eingesetzt. Bei niedrigen Temperaturen ist eine Vernetzung mit Hilfe von Redox-Initiatoren möglich. Beispiel eines solchen Redox-Initiators ist das System Dibenzoylperoxid/N,N-Dihydroxyethyl-p-toluidin.

25 Die Compoundierung mit diversen Additiven und die Aushärtung der erfundungsgemäßen (Methacrylsäureester zu anwendungstechnisch optimalen Dentalprodukten geschieht in an sich bekannter Weise und kann bei spielsweise den oben zitierten Publikationen, insbesondere den EP-A2-0 201 031 und 0 201 778, entnommen werden.

Beispiel

- 30

Herstellung eines ω -Hydroxy- ω -perfluoralkylalkanolpolyethers (nicht erfundungsgemäß)

- 35 170 g (ca. 0,37 Mol) Perfluorooctylethanol und 9,2 g Zinn(tetrachlorid werden in einem Druckreaktor unter
Reinstickstoff auf 60 °C aufgeheizt und dazu über 3 h 163 g (ca. 2,8 Mol) Propylenoxid gegeben. Nach
einer Nachreaktion mit der Dauer von 0,5 h wird abgekühlt. Die an einer Probe des Produktes ermittelte
40 Epoxidzahl von 0,01 zeigt an, daß die Reaktion weitgehend beendet ist. Das Produkt wird mit 25 vol.-%igem
Ammoniak neutralisiert, das Wasser bei 80 °C und 10 Torr abdestilliert und schließlich in Gegenwart eines
Filterhilfsmittels filtriert.

Die naßanalytisch ermittelte Hydroxylzahl beträgt 63, was bei einer angenommenen Funktionalität von 1 einem Molekulargewicht von ca. 890 entspricht.

- 45 b) Herstellung eines α -Methacryloyl- ω -perfluoralkanoipolyetherurethans (erfindungsgemäß)

445 g (ca. 0,5 Mol) des α -Hydroxy- ω -perfluoralkanoipolyethers aus a) werden mit 0,3 g 2,6-Di-tert.-Butylkresol versetzt und auf 45 bis 50° C erwärmt. Unter stetigem Rühren werden nun 77,5 g (ca. 0,5 Mol) Isocyanatoethylmethacrylat, dem ein Tropfen Dibutylzinnidilaurat zugesetzt wurde, zugetropft. Die Reaktions-temperatur sollte 60° C nicht überschreiten. Der Reaktionsverlauf wird im IR-Spektrometer bis zum restlosen Verschwinden der NCO-Absorptionsbande verfolgt, die dafür erforderliche Zeit beträgt etwa 12 h, kann aber durch Hinzufügen von Zinn(II)oactat verkürzt werden. Die Ausbeute beträgt annähernd 100 %. Das osmometrisch ermittelte Molekulargewicht beträgt 1040 und entspricht damit dem theoretisch ermittelten Molekulargewicht.

- c) Herstellung eines weichbleibenden Unterfütterungsmaterials für Dentalprothesen

60 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Verbindung aus b) werden mit 30 Gew.-Teilen 2,2,3,3-Tetrafluoropropylmethacrylat und 10 Gew.-Teilen 2,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,5-pentandiol-dimethacrylat gemischt. Der Mischung werden 1,5 Gew.-% Di-Benzoylperoxid zugesetzt.

Zu dieser Lösung werden durch intensives Mischen unter Vakuum im Labor-Planetenmischer 35 Gew.-5 Teile hydrophobe Kieselsäure zugegeben. Es entsteht eine klar-transparente Paste, die sowohl im Präzis auch im Injektions-Verfahren als weiches Unterfütterungsmaterial für Dentalprothesen verwendet werden kann. Die Aushärtung erfolgt bei 70 bis 90 °C im Wasserbad innerhalb von 1 bis 3 h.

Tabelle

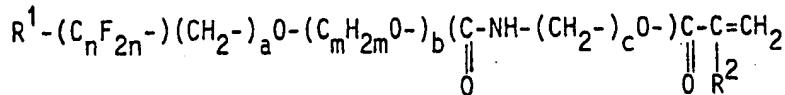
10

Beispiel	Wasseraufnahme mg/cm ²	Shore A Härte 37 °C
c)	0,80 ± 0,20	30 - 35
Handelsprodukt auf Silikonbasis	1,70 ± 0,80	30 - 35
Handelsprodukt auf Basis weichgemachter Methacrylate	6,90 ± 1,20	47 - 50

20

Ansprüche

25 1. Makromonomere Fluoralkylgruppen aufweisende (Meth-)acrylsäureester der allgemeinen Formel



30

wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,

R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

35 c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

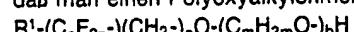
m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat.

40 2. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropyle- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

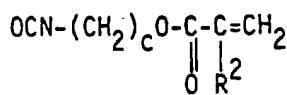
3. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß im durchschnittlichen Molekül mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropyle- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

45 4. (Meth-)acrylsäureester nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropyle- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

5. Verfahren zur Herstellung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel



50 mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



55

wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise bei Temperaturen

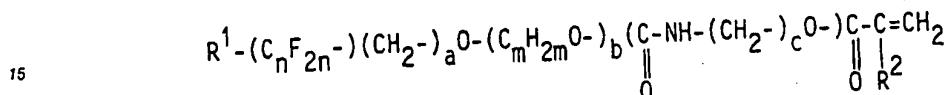
eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umsetzt.

6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.

5 7. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 6 als Unterfütterungsmaterial für Zahnthesen.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

10 1. Verfahren zur Herstellung von makromonomeren Fluoralkylgruppen aufweisenden (Meth-)acrylsäureestern der allgemeinen Formel



wobei R¹ gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Fluorrest ist,
20 R² gleich oder verschieden und ein Wasserstoff- oder Methylrest ist,

a einen Wert von 0, 1, 2, 3 oder 4,

c einen Wert von 2, 3 oder 4,

b einen durchschnittlichen Wert von 2 bis 30,

n einen durchschnittlichen Wert von 4 bis 12 und

25 m einen durchschnittlichen Wert von 3 bis 14 hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen Polyoxyalkylenmonoether der allgemeinen Formel

R¹-(C_nF_{2n})-(CH₂)_aO-(C_mH_{2m}O)_bH

mit einem Isocyanat der allgemeinen Formel



35 wobei die Indices die bereits angegebene Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise bei Temperaturen eines Bereiches von 20 bis 100 °C, gegebenenfalls in Gegenwart eines gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines an sich bekannten Katalysators für die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umsetzt.

Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Hydroxylgruppe umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen mindestens 50 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

40 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen mindestens 90 Mol-% der Oxyalkylen-Einheiten Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten sind und der durchschnittliche Wert von m bei den übrigen Oxyalkylen-Einheiten 5 bis 14 beträgt.

45 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyoxyalkylenmonoether verwendet, bei denen die Oxyalkylen-Einheiten ausschließlich aus Oxypropylen- und/oder Oxybutylen-Einheiten bestehen.

50 5. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als härtbare Monomere im Dentalbereich.

6. Verwendung von (Meth-)acrylsäureestern nach Anspruch 5 als Unterfütterungsmaterial für Zahnthesen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 89121422.3
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) X5
A	<u>US - A - 4 508 916</u> (NEWELL et al.) * Ansprüche 1,2,5; Beispiele; Spalte 5, Zeilen 8-12 *	1,5	C 07 C 271/16 C 07 C 271/18 C 08 F 14/18 A 61 K 6/083
A	<u>US - A - 4 612 356</u> (FALK) * Ansprüche 1,2; Spalte 2, Zeilen 25-40 *	1,5	
A	<u>US - A - 4 616 073</u> (ANTONUCCI) * Anspruch 1 *	1,6	
A	<u>US - A - 4 644 043</u> (OHMORI et al.) * Anspruch 1; Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.) X5
			C 07 C 271/00 C 08 F 2/00 C 08 F 14/00 C 08 F 214/00 C 08 F 20/00 A 61 K 6/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	06-02-1990	PUSTERER	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			

THIS PAGE BLANK